

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010126815      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-028066/ 199504

XRAM Acc No: C95-012951

XRPX Acc No: N95-022057

Developer with improved fluidity, etc. - contains colouring agent  
particles coated with inorganic fine particles

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6313980	A	19941108	JP 93124634	A	19930430	199504 B
JP 3253416	B2	20020204	JP 93124634	A	19930430	200211

Priority Applications (No Type Date): JP 93124634 A 19930430

Patent Details:

Patent No	Kind	Ian	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6313980	A	10		G03G-009/08	
JP 3253416	B2	9		G03G-009/08	Previous Publ. patent JP 6313980

Abstract (Basic): JP 6313980 A

The developer is composed of toner including binder resin and coloured particles including colouring agent to which inorganic fine particles are externally added, and carrier of 20-60 microns vol. average particle size.

ADVANTAGE - The fluidity and stability of charging property are improved.

Dwg.1/2

Title Terms: DEVELOP; IMPROVE; FLUID; CONTAIN; COLOUR; AGENT; PARTICLE;  
COATING; INORGANIC; FINE; PARTICLE

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/10

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-313980

(43) 公開日 平成6年(1994)11月8日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全10頁)

(21) 出願番号 特願平5-124634

(22) 出願日 平成5年(1993)4月30日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 小川 景以子

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 義彰

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 白勢 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

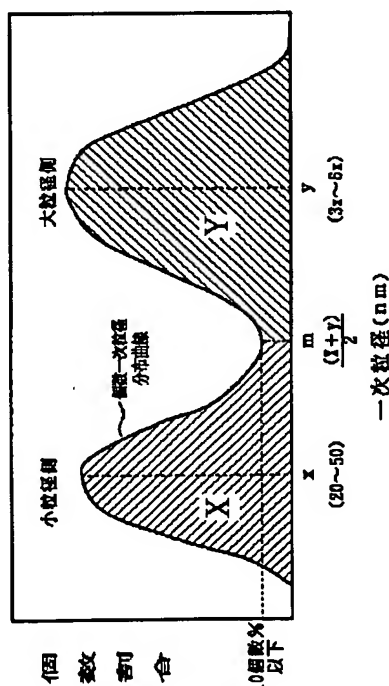
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像剤

(57) 【要約】

【目的】 流動性および帯電特性の経時的変化が小さくて、優れた現像性および転写性を長期にわたって安定的に発揮することができ、地力ブリやワイヤー汚染を発生させない現像剤の提供。

【構成】 無機微粒子が外添されてなるトナーと、体積平均粒径 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ のキャリアとを有してなる現像剤であって、一種類の無機化合物から無機微粒子が構成され、無機微粒子の個数一次粒径分布曲線において、粒径 $x \text{ (nm)}$  ( $20 \leq x \leq 50$ ) および粒径 $y \text{ (nm)}$  ( $3x \leq y \leq 6x$ ) に個数割合の極大値があり、粒径 $(x+y)/2 \text{ (nm)}$ における個数割合が10%以下であり、粒径 $(x+y)/2 \text{ nm}$ 未満の無機微粒子の個数割合を $X\%$ 、粒径 $(x+y)/2 \text{ nm}$ 以上の無機微粒子の個数割合を $Y\%$ とすると、 $X/Y$ の値が $0.5 \sim 2.0$ であり、着色粒子の体積平均粒径を $z \text{ (nm)}$ とすると、 $z/x$ の値が $1.50 \sim 4.00$ である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を含む着色粒子に、無機微粒子が外添されてなるトナーと、体積平均粒径が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であるキャリアとを含有してなる現像剤であって、

前記着色粒子に外添される無機微粒子が単一種類の無機化合物から構成され、

当該無機微粒子の個数一次粒径分布曲線において、一次粒径 $x \text{ [nm]}$  (但し、 $20 \leq x \leq 50$ ) および一次粒径 $y \text{ [nm]}$  (但し、 $3x \leq y \leq 6x$ ) のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ、一次粒径 $(x+y)/2 \text{ [nm]}$  における個数割合が10個数%以下であり、

$(x+y)/2 \text{ [nm]}$  未満の一次粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合をX個数%、 $(x+y)/2 \text{ [nm]}$  以上の一次粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合をY個数%とするときに、「 $X/Y$ 」の値が0.5~2.0の範囲にあり、

前記着色粒子の体積平均粒径を $z \text{ (nm)}$  とするとき、「 $z/x$ 」の値が150~400であることを特徴とする現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、着色粒子に無機微粒子が外添されてなるトナーと、キャリアとを含有してなる現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば電子写真法等に適用される現像剤において、流動性の向上等を図る観点から、無機微粒子を着色粒子に外添してトナーを構成することが行われている。

【0003】 着色粒子に外添される無機微粒子としては、その流動性付与効果から、一次粒径(個々の単位粒子に分離した状態の一次粒子における粒径をいう。以下について同じ。)の比較的小さい微粒子(例えば $20 \sim 50 \text{ nm}$ 程度)が一般的に用いられている。

【0004】 しかし、このような一次粒径の小さい無機微粒子は、現像器内において受ける機械的作用(ストレス)によって着色粒子中に埋没しやすいという欠点を有する。

【0005】 そして、無機微粒子が着色粒子中に埋没すると、着色粒子表面とキャリア表面とが直接接触して両者の物理的付着力が大きくなり、現像性の経時的低下や転写性の経時的低下を招き、現像剤として十分な耐久性を発揮することができない。

【0006】 ここで、無機微粒子の埋没を防止する観点からは、無機微粒子の一次粒径は大きいこと(例えば $60 \sim 200 \text{ nm}$ 程度)が好ましい。

【0007】 しかし、大粒径の無機微粒子を単独で用いる場合には、流動性付与効果が十分に発揮されないばかりでなく、着色粒子表面に対して均一に付着されず、帯

2

電量のバラツキが大きくなり、良好な現像性および転写性を発揮することができない。また、帯電量が不足して地力ブリの発生を招くことがある。更に、大粒径の無機微粒子が過剰に添加された場合には、当該無機微粒子が着色粒子から離脱して遊離し、これが、画像形成装置内のワイヤーやキャリアを汚染し、更には、感光体やプレートに傷付けることもある。

【0008】 一方、一次粒径の異なる異種の無機微粒子を併用する技術、例えば、トナーの外添剤として、小粒径の微粉末被処理シリカと、大粒径の無機酸化物とを併用する技術(特開昭57-179866号公報参照、同種の技術として特開昭58-1157号公報参照。)を適用することも考えられ、このような技術によれば、大粒径の無機微粒子が存在することによって、無機微粒子全体として、埋没に至るまでの時間を遅延させることができる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の技術においては、大粒径の無機微粒子と小粒径の無機微粒子とが、帯電性が互いに異なる異種の無機化合物から構成されているものである。このため、初期段階で帯電性に寄与していた大粒径の無機微粒子が埋没し、小粒径の無機微粒子が帯電性に寄与し始めると、トナーに付与される帯電量が変化(帯電量の低下や帯電分布の変化)してしまい、帯電特性の安定化を図ることができない、という新たな問題を生じる。

【0010】 このような問題に対して、単一種類の無機化合物から無機微粒子を構成し、当該無機微粒子の一次粒径分布(一山分布)に幅を持たせることにより、小粒径無機微粒子による流動性向上効果と、大粒径無機微粒子による埋没抑制効果とを共に発揮させることも考えられる。

【0011】 しかしながら、単に、一次粒径分布に幅を持たせるだけでは、外添剤として用いられる無機微粒子に、小粒径でも大粒径でもない中間粒径のものが多く存在することになり、流動性向上効果および埋没抑制効果を十分に発揮することができない。また、これらの効果を発揮させるために、このような無機微粒子を過剰に添加すると、着色粒子から離脱・遊離する無機微粒子に起因してワイヤー汚染やキャリア汚染等が発生し、現像性の低下(画像濃度ムラ等)を招く。

【0012】 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものである。本発明の第1の目的は、機械的作用によっても無機微粒子の埋没が生じにくく、流動性および帯電特性の経時的変化が小さくて、優れた現像性および優れた転写性を長期にわたって安定的に発揮することができる現像剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、更に、地力ブリやワイヤー汚染を発生させない現像剤を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の現像剤は、結着樹脂および着色剤を含む着色粒子に、無機微粒子が外添されてなるトナーと、体積平均粒径が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であるキャリアとを含有してなる現像剤であって、前記着色粒子に外添される無機微粒子が単一種類の無機化合物から構成され、当該無機微粒子の個数一次粒径分布曲線において、一次粒径 $x$  [nm] (但し、 $20 \leq x \leq 50$ ) および一次粒径 $y$  [nm] (但し、 $3x \leq y \leq 6x$ ) のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ、一次粒径 $(x+y)/2$  [nm] における個数割合が10個数%以下であり、 $(x+y)/2$  [nm] 未満の一次粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合をX個数%、 $(x+y)/2$  [nm] 以上の一次粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合をY個数%とするときに、「 $X/Y$ 」の値が0.5~2.0の範囲にあり、前記着色粒子の体積平均粒径を $z$  [nm] とするとき、「 $z/x$ 」の値が150~400であることを特徴とする。

【0014】

【作用】

(1) 小粒径側の無機微粒子によって好適な流動性付与効果が発揮される。

(2) 大粒径側の無機微粒子は、それ自体が埋没性に優れたものであるとともに、小粒径側の無機微粒子が受けるストレスを緩和することができる。従って、このような大粒径側の無機微粒子の存在によって、無機微粒子全体として、埋没に至るまでの時間が格段に長くなり、外添剤としての効果(小粒径側の無機微粒子による流動性付与効果等)が長期にわたって安定的に発揮される。

(3) 外添される無機微粒子(大粒径側および小粒径側のいずれも)が単一種類の無機化合物から構成されているので、大粒径側の無機微粒子が埋没して、小粒径側の無機微粒子が帯電性に寄与し始める時点においても、トナーに付与される帯電量が変化することはない。

(4) 無機微粒子の個数一次粒径分布曲線において、小粒径( $x$ )および大粒径( $y$ )のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ、中間粒径 $[(x+y)/2]$ における個数割合が10個数%以下であるので、流動性向上効果および埋没抑制効果(耐久性の向上効果)を少ない添加量で発揮することができ、過剰量の外添に伴う無機微粒子の遊離が抑制され、これに起因するワイヤー汚染やキャリア汚染等の問題を防止することができる。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の現像剤は、特定の個数一次粒径分布を有する無機微粒子が着色粒子に外添されて構成されたトナーと、キャリアとを含有してなるものである。

【0016】＜無機微粒子＞

(1) 無機微粒子の構成材料

本発明の現像剤を構成する無機微粒子は、単一種類の無機化合物から構成される。これにより、トナーに付与さ

れる帯電量の経時的変化(帯電量の低下や帯電分布の変化)が抑制され、帯電特性の安定化を図ることができる。無機微粒子を構成する無機化合物としては特に限定されるものではなく、従来からトナーの外添剤として用いられている化合物、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素等を挙げることができる。これらのうち、帯電性能の環境依存性が小さいことからシリカが好ましく、特に耐久性の観点から疎水処理されたシリカが好ましい。

【0017】(2) 無機微粒子の個数一次粒径分布

本発明においては、着色粒子に外添される無機微粒子が、特定の個数一次粒径分布を有する点に特徴を有している。具体的には、一次粒径と個数割合との関係を表す個数一次粒径分布曲線において、図1に示すように、一次粒径 $x$  [nm] (但し、 $x$ は $20 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲)および一次粒径 $y$  [nm] (但し、 $y$ は $3x \sim 6x$  [nm]の範囲)のそれぞれに個数割合の極大値(ピーク)を有し、かつ、中間粒径 $m$  (但し、 $m = (x+y)/2$ )における個数割合が10個数%以下となる「二山分布」であることが必要とされる。

【0018】ここで、無機微粒子の個数一次粒径分布は、例えば500個の無機微粒子(一次粒子)の各々について、走査型電子顕微鏡を用いて倍率2万倍で撮影された電子顕微鏡写真を画像解析装置「SPICCA」(日本アビオニクス社製)に入力し、各無機微粒子における一次粒径を測定して求められたものである。

【0019】無機微粒子の個数一次粒径分布が二山分布であることにより、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果、および、大粒径側の無機微粒子による埋没抑制効果(耐久性の向上効果)を少ない添加量で発揮することができる。

【0020】そして、少ない添加量でも、流動性および耐久性の向上を図れることから、無機微粒子を過剰に外添する必要がなく、従って、無機微粒子の遊離が抑制され、これに起因するワイヤー汚染やキャリア汚染等の問題を確実に防止することができる。

【0021】図1において、小粒径側のピーク粒径 $x$ は $20 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲とされる。小粒径側のピーク粒径が $20 \text{ nm}$ 未満である場合には、機械的作用によって無機微粒子の埋没が発生しやすい。一方、小粒径側のピーク粒径が $50 \text{ nm}$ を超える場合には、機械的作用を受けた無機微粒子が着色粒子の表面に固着されやすく、流動性の低下を招く。そして、小粒径側のピーク粒径が $20 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲から外れた場合には、画像形成の際において、現像性の経時的低下、転写性の経時的低下および地力ブリの発生を招く。

【0022】また、図1において、大粒径側のピーク粒

径 $y$ は、 $3x \sim 6x$  [nm] の範囲とされる。大粒径側のピーク粒径が $3x$  [nm] 未満である場合には、小粒径側と大粒径側との粒径の差が小さすぎて、無機微粒子の個数一次粒径分布曲線が明確な二山分布とならず、流動性向上効果および埋没抑制効果を十分に発揮することができない。一方、大粒径側のピーク粒径が $6x$  [nm] を超える場合には、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果を十分に発揮することができない。そして、大粒径側のピーク粒径が $3x \sim 6x$  [nm] の範囲から外れた場合には、画像形成の際において、現像性の経時的低下、転写性の経時的低下および地力ブリの発生を招く。

【0023】また、図1において、中間粒径 $m$ における個数割合は10個数%以下とされる。この割合が10個数%を超える場合には、流動性向上効果および埋没抑制効果を十分に発揮することができない。また、これらの効果を発揮させるために、このような無機微粒子を過剰に添加すると、着色粒子から離脱・遊離する無機微粒子に起因してワイヤー汚染やキャリア汚染等が発生し、現像性の低下(画像濃度ムラ等)を招く。

【0024】更に、無機微粒子の個数一次粒径分布において、中間粒径 $m$  [nm] 未満の一次粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合を $X$ 個数% (図1中、「 $X$ 」で示される面積に相当する)、 $m$  [nm] 以上の一次粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合を $Y$ 個数% (図1中、「 $Y$ 」で示される面積に相当する)とすると、大粒径側の個数割合( $Y$ )に対する小粒径側の個数割合( $X$ )の比「 $X/Y$ 」の値が0.5~2.0の範囲にあることも必要とされる。

【0025】この比の値が0.5未満(小粒径側の無機微粒子の割合が過少)である場合には、大粒径側の無機微粒子が埋没した時点において、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果を十分に発揮することができない。一方、この比の値が2.0を超える(大粒径側の無機微粒子の割合が過少)である場合には、大粒径側無機微粒子による埋没抑制効果(耐久性の向上効果)を十分に発揮することができない。

【0026】(3) 無機微粒子の添加量  
着色粒子に対する無機微粒子の添加量は、小粒径の無機\*

$$E = 50 \times C \times \rho_t \times d_t^3 \times \frac{1 - \sqrt{d_t(d_t + 2d_m)} / d_t + d_m}{100 - C} \times \rho_m \times d_m^3$$

【0033】(上記数1において、 $E$ は占有率、 $C$ は無機微粒子の添加量[%]、 $\rho_t$ は着色粒子の密度[g/cm<sup>3</sup>]、 $\rho_m$ は無機微粒子の密度[g/cm<sup>3</sup>]、 $d_t$ は着色粒子の粒径[cm]、 $d_m$ は無機微粒子の一次粒径[cm]を表す。)

【0034】<着色粒子>本発明の現像剤を構成する着色粒子は、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有する粒子である。

\*微粒子(図1の $X$ に属する無機微粒子)、大粒径側の無機微粒子(図1の $Y$ に属する無機微粒子)、中間粒径を有する無機微粒子(図1における $m \pm 2.5$  nm)の各々についての、着色粒子表面への占有率(面積占有率)を考慮して規定することが好ましい。

【0027】具体的には、小粒径側の無機微粒子の占有率が40~80面積%、大粒径側の無機微粒子の占有率が20~40面積%、中間粒径を有する無機微粒子の占有率が10面積%以下であることが好ましい。

【0028】小粒径側の無機微粒子の占有率が40面積%未満である場合には、流動性向上効果を十分に発揮することができず、また、大粒径側の無機微粒子が埋没した後において、小粒径側の無機微粒子の埋没速度が増大して十分な耐久性を発揮することができない。一方、小粒径側の無機微粒子の占有率が80面積%を超える場合には、当該小粒径側の無機微粒子が遊離しやすくなり、ワイヤー汚染やキャリア汚染等が発生させることがある。

【0029】大粒径側の無機微粒子の占有率が20面積%未満である場合には、埋没抑制効果(耐久性の向上効果)を十分に発揮することができない。一方、大粒径側の無機微粒子の占有率が40面積%を超える場合には、当該大粒径側の無機微粒子が遊離しやすくなり、ワイヤー汚染やキャリア汚染等が発生させることがある。

【0030】また、中間粒径を有する無機微粒子の占有率が10面積%を超える場合には、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果および大粒径側の無機微粒子による埋没抑制効果を十分に発揮することができない。また、このような無機微粒子を過剰に添加すると、着色粒子から離脱・遊離する無機微粒子に起因してワイヤー汚染やキャリア汚染等が発生し、現像性の低下(画像濃度ムラ等)を招く。

【0031】ここで、「無機微粒子の着色粒子表面への占有率」とは、無機微粒子および着色粒子を真球と仮定して、着色粒子表面に対する無機微粒子の着色粒子上への投影面積から、下記数1で示される計算式で算出した値をいうものとする。

【0032】

【数1】

【0035】着色粒子を構成する結着樹脂としては特に限定されず、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【0036】また、着色粒子を構成する着色剤としても特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アゾ系顔料、ジアゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリアリルア

ミン系顔料、ローダミン系染料等、各種の染料および顔料を用いることができる。

【0037】着色粒子中には、必要に応じて荷電制御剤等の内添剤が含有されていてもよい。ここに、荷電制御剤としては特に限定されるものではないが、カラートナーを調製する場合にあっては、無色のものであることが好ましく、例えばサリチル酸、サリチル酸誘導体、ナフトエ酸およびナフトエ酸誘導体の亜鉛塩等が挙げられる。

【0038】着色粒子の体積平均粒径は、無機微粒子の個数一次粒径分布曲線における小粒径側のピーク粒径 $x$ との関係で規定される。具体的には、小粒径側のピーク粒径 $x$ の150倍～400倍の範囲とされる。着色粒子の体積平均粒径が、小粒径側のピーク粒径 $x$ の150倍未満である場合には、トナーとしての耐久性を十分に満足するものとならず、また、粒径が小さいためにトナー全体が微粉化し、キャリアに対するトナースペントを発生させる。一方、着色粒子の体積平均粒径が、小粒径側のピーク粒径 $x$ の400倍を超える場合には、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果が減殺されてしまう。そして、着色粒子の体積平均粒径が過大または過小である場合には、画像形成の際において、現像性の経時的低下、転写性の経時的低下および地力プリの発生を招く。ここで、着色粒子の体積平均粒径とは、粒度分布測定装置「コールターカウンター」（コールター社製）により測定された値をいうものとする（以下において同じ）。

【0039】＜キャリア＞本発明の現像剤を構成するキャリアとしては特に限定されるものではなく、例えば、鉄、フェライト、マグネタイト、ニッケル、コバルト等の金属、およびこれらの金属を含む合金または化合物等よりなる磁性キャリア、並びに、これら磁性体粒子の表面が樹脂により被覆されてなる樹脂被覆キャリアを挙げることができる。

【0040】また、樹脂被覆キャリアを形成するための好ましい被覆樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン変性樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等を例示することができる。

【0041】本発明の現像剤を構成するキャリアの粒径としては、マイクロトラック「SRA MK-II」（日機装（株）製）により測定される体積平均粒径で20～60 $\mu$ mとされる。体積平均粒径が20 $\mu$ m未満である場合には、トナーとの粒径差が小さくなることから、トナーとキャリアとの付着力が増大してキャリアの飛散を招く。一方、体積平均粒径が60 $\mu$ mを超える場合には、例えば薄層形成現像法において、現像剤ブラシが疎となって形成される画像がきめの粗いものとなる。

【0042】＜現像方法＞本発明の現像剤が適用される

画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、本発明の現像剤は、薄層形成方法による画像形成方法に特に好ましく適用される。

【0043】ここで、薄層形成方法とは、現像剤量規制体の押圧力を利用することによって現像剤搬送担持体上に付着した現像剤を薄層化し、この現像剤の薄層を、感光体に対して非接触となる状態で現像領域に搬送し、前記現像剤搬送担持体に交流バイアス電圧を印加して得られる振動電界下で感光体上の静電潜像を現像する方法をいう。

【0044】上記のような薄層形成方法のための現像剤層規制部材としては、磁性マグロールを内蔵した現像器において、例えば磁性押圧規制棒や磁性ブレードが用いられる。現像剤層規制部材の構成材料としては、鉄、鉄合金類等の各種磁性金属類（剛性率：10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup>以上）、磁性粉を含有してなる硬質樹脂（剛性率：10<sup>4</sup>～10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup>程度）、クロム等のメッキを施した鉄、鉄合金等が挙げられる。現像剤層規制部材の押圧力としては1～15 gf/mm程度であることが好ましく、特に好ましくは2～10 gf/mmとされる。

【0045】本発明の現像剤が適用される画像形成方法に用いられる感光体としても、特に限定されるものではないが、表面硬度が高く、環境安全性の観点からも良好であることから積層型有機感光体が好ましい。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」は重量部を表す。

【0047】〔着色粒子の調製例〕後記表1に示す配合処方に従って、結着樹脂と着色剤とを、熔融混練、粉碎、分級することにより着色粒子A～Gを調製した。このようにして調製された各着色粒子の体積平均粒径を後記表1に併せて示す。

【0048】

【表1】

着色粒子		A	B	C	D	E	F	G
結着樹脂 (部)	スチレンアクリル樹脂	100	100	100	100			
	ポリエステル樹脂					100	100	100
着色剤 (部)	カーボンブラック	8				8		
	マゼンタ顔料(*1)		8				8	
	イエロー顔料(*2)			8				8
	シアン顔料(*3)				4			
体積平均粒径(μm)		5.2	6.3	7.2	8.1	10.1	3.3	15.0

\*2:C.I.ピグメントイエロー17

\*1:C.I.ピグメントレッド122  
\*3:C.I.ピグメントブルー15:3

【0049】〔トナーの調製例〕後記表2～表3に示す配合処方に従って、着色粒子97部に対して、個数一次粒径分布がそれぞれ異なる疎水性シリカ微粒子3部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合処理することにより、トナー1～8（本発明用）および比較トナー1～9を調製した。

【0050】なお、着色粒子に添加された疎水性シリカ微粒子は、酸水素塩中における四塩化ケイ素の高温加水分解反応によって得られたものであり、各疎水性シリカ微粒子における個数一次粒径分布は、加水分解反応時における反応条件（水分供給量および温度条件）を変えることにより種々の粒径の微粒子を得、必要に応じて分級処理することによって調製した。また、シリカ微粒子の疎水化処理にはヘキサメチルジシラザンを用いた。

【0051】表2～表3において、『ピーク粒径x』および『ピーク粒径y』は、それぞれ、小粒径側シリカ微粒子および大粒径側シリカ微粒子における個数割合の極大値を与える一次粒径である。また、『中間粒径mの個数割合』は、 $(x+y)/2$  [nm] の一次粒径を有する疎水性シリカ微粒子の個数割合を、個数一次粒径分布曲線上から求めた値である。また、『X/Y』は、中間粒径m未満の一次粒径を有する小粒径側シリカ微粒子の個数割合（X個数%）と、中間粒径m以上の一次粒径を有する大粒径側シリカ微粒子の個数割合（Y個数%）との比である。

【0052】また、表2～表3において、疎水性シリカ微粒子の着色粒子表面への占有率を併せて示す。

【0053】なお、個数一次粒径分布曲線は、画像解析装置「SPICCA」（日本アビオニクス社製）を用いて測定された500個の疎水性シリカ微粒子の一次粒径から求めたものである。個数一次粒径分布曲線の一例（「トナー8」に添加された疎水性シリカ微粒子についての個数一次粒径分布曲線）を図2に示す。

【0054】

〔表2〕



トナー	着色粒子		疎水性シリカ微粒子の個数一次粒径分布				着色粒子表面への占有率 〔面積%〕		
	種類	粒径 z 〔 $\mu\text{m}$ 〕	ピーク 粒径 x 〔nm〕	ピーク 粒径 y 〔nm〕	中間粒径 m の個数割合 〔個数%〕	X/Y 〔-〕	小粒径 < m	大粒径 m $\leq$	中間粒径 m
1	C	7.2	20	65	0	1.0	75	25	0
2	C	7.2	20	125	0	0.5	50	20	0
3	D	8.1	50	145	0	2.0	65	20	0
4	E	10.1	50	215	10	1.5	75	20	5
5	B	6.3	30	90	5	1.0	45	20	3
6	D	8.1	50	215	5	0.9	70	35	3
7	A	5.2	30	180	5	0.5	40	10	3
8	A	5.2	30	90	1	0.9	40	15	1

【0055】

\*20\*【表3】

トナー	着色粒子		疎水性シリカ微粒子の個数一次粒径分布				着色粒子表面への占有率 〔面積%〕		
	種類	粒径 z 〔 $\mu\text{m}$ 〕	ピーク 粒径 x 〔nm〕	ピーク 粒径 y 〔nm〕	中間粒径 m の個数割合 〔個数%〕	X/Y 〔-〕	小粒径 < m	大粒径 m $\leq$	中間粒径 m
比較1	C	7.2	—	90	0	0	0	45	0
比較2	B	6.3	30	—	0	$\infty$	75	0	0
比較3	F	3.3	15	70	0	1.0	65	15	0
比較4	B	6.3	30	240	5	0.9	70	10	3
比較5	E	10.1	65	295	5	0.9	45	10	3
比較6	A	5.2	30	60	5	0.9	50	35	3
比較7	B	6.3	30	135	30	1.0	75	20	25
比較8	F	3.3	30	135	10	1.3	85	5	5
比較9	G	15.0	30	135	10	0.8	100	25	5

【0056】〔実施例1～8および比較例1～9〕トナー1～8および比較トナー1～9の各々と、フェライト粒子（飽和磁化22emu/g、体積平均粒径40 $\mu\text{m}$ ）の表面がスチレン-メチルメタクリレート共重合体樹脂（共重合体モル比4：6）により被覆された樹脂被覆キャリアとを、トナー濃度が7重量%となる割合で混合することにより、本発明の現像剤1～8および比較現像剤1～9を製造した。

【0057】＜実写テスト＞上記のようにして製造された現像剤1～8および比較現像剤1～9の各々につい

て、OPC感光体と、クリーニングブレードとを備える非接触式反転現像型の多色画像形成装置「9028」（コニカ（株）製）改造機を用いて3万回にわたる実写テストを行い、①現像性（現像安定性）、②転写性（転写率安定性）、③帯電量（帯電安定性）、④画像地カブリ濃度および⑤ワイヤー汚染に起因する画像濃度ムラについて評価した。

【0058】この多色画像形成装置「9028」改造機による現像方法は、現像スリーブ上に付着した現像剤を、磁性ステンレス製の押圧規制棒（SUS416製、

曲率半径1.5mm、押圧規制力5gf/mm)によって薄層化し、この現像剤の薄層を、OPC感光体に対して非接触となる状態で現像領域に搬送し、前記現像スリーブに交流バイアス電圧を印加して得られる振動電界下で、OPC感光体上の静電潜像を現像する方法である。また、現像条件は以下のとおりである。

感光体表面電位 : 700V  
DCバイアス : 500V  
ACバイアス $V_{r-r}$  : 2.2kV  
AC周波数 : 1.6kHz  
現像スリーブ回転数 : 400rpm  
現像ギャップ : 0.9mm  
現像剤薄層の厚さ : 500 $\mu$ m

【0059】〔評価項目〕

① 現像性 (現像安定性)

画像形成初期と3万回形成時において、感光体上に20mm×50mmのベタトナー像を形成し、このトナー像を転写工程に付する前に粘着テープで採取し、採取前後のテープ重量の差 (トナー重量 $W$ ) から、単位面積あたりの現像トナー量 [ $W/10$  (mg/cm<sup>2</sup>)] を測定した。

② 転写性 (転写率安定性)

画像形成初期と3万回形成時において、感光体上に上記と同様のベタトナー像を形成し、このベタトナー像を転写紙に転写し、転写後において感光体上に残留したトナー重量 $W'$ を測定し、次式により転写率を求めた。

転写率 =  $[(W - W') / W] \times 100$  (%)

③ 帯電量 (帯電安定性)

ブローオフ法による帯電量分布測定装置「TB-200」(東芝社製)を用い、ブロー圧力を1.0kg/cm<sup>2</sup>とし、60秒間ブローを行って測定した。

④ 画像地力ブリ濃度

3万回の画像形成時において、マクベス濃度計「マクベスRD918」(マクベス社製)を用いて非画像部分の濃度を測定した。この濃度が0.02以上である場合を地力ブリ発生とする。

⑤ 画像濃度ムラ

3万回の画像形成時において、ベタ黒画像の濃度を測定し、最大濃度と最小濃度の差を測定した。これらの評価結果を後記表4～表5に示す。

【0060】

【表4】

10

20

30

40

現像剤	トナー	現像性 (mg/cm <sup>2</sup> )			転写率 (%)			帯電量 ( $\mu$ c/g)			地力ブリ濃度 (3万回)	濃度差 (3万回)
		初期	3万回	変化量	初期	3万回	変化量	初期	3万回	変化量		
1	1	0.90	0.82	-0.08	89.5	86.5	-3.0	35.0	37.5	+2.5	0.002	0.001
2	2	0.92	0.88	-0.04	88.0	85.5	-2.5	35.0	36.5	+1.5	0.001	0.000
3	3	1.00	0.94	-0.06	88.0	87.0	-1.0	30.0	31.0	+1.0	0.003	0.000
4	4	1.25	1.20	-0.05	88.5	87.0	-1.5	21.5	23.0	+1.5	0.002	0.000
5	5	1.15	1.07	-0.08	91.0	88.0	-3.0	26.5	27.5	+1.0	0.005	0.000
6	6	1.00	0.96	-0.04	90.5	87.5	-3.0	29.5	31.0	+1.5	0.001	0.001
7	7	1.20	1.12	-0.08	90.5	88.5	-2.0	23.0	24.0	+1.0	0.005	0.001
8	8	1.22	1.14	-0.08	90.5	89.0	-1.5	23.5	24.5	+1.0	0.003	0.000

【0061】

【表5】

現像剤	トナー	現像性 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )			転写率 (%)			帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )			地カブリ濃度 (3万回)	濃度差 (3万回)
		初期	3万回	変化量	初期	3万回	変化量	初期	3万回	変化量		
比較1	比較1	0.75	0.40	-0.35	87.5	77.5	-10.0	26.5	18.2	-8.3	0.025	0.030
比較2	比較2	1.30	0.65	-0.65	88.5	60.0	-28.5	20.3	14.5	-5.8	0.030	0.045
比較3	比較3	1.30	0.65	-0.65	86.5	40.0	-46.5	20.0	15.0	-5.0	0.038	0.035
比較4	比較4	0.60	0.28	-0.32	88.0	60.0	-28.0	42.5	28.0	-14.5	0.050	0.002
比較5	比較5	1.32	0.52	-0.80	86.0	50.0	-36.0	24.0	16.0	-8.0	0.025	0.400
比較6	比較6	1.32	0.52	-0.80	87.0	40.0	-47.0	20.0	14.0	-6.0	0.025	0.400
比較7	比較7	0.62	0.20	-0.42	87.0	55.0	-32.0	40.0	24.5	-15.5	0.050	0.015
比較8	比較8	0.70	0.16	-0.54	80.0	50.0	-30.0	46.0	35.0	-11.0	0.050	0.320
比較9	比較9	0.75	0.40	-0.35	87.5	77.5	-10.0	26.5	18.2	-8.3	0.025	0.028

## 【0062】

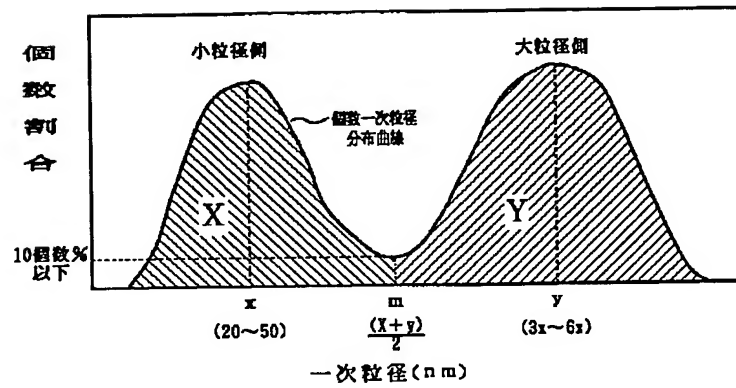
【発明の効果】本発明の現像剤は、着色粒子に外添される無機微粒子が単一種類の無機化合物から構成され、かつ、特定の個数一次粒径分布を有するものである。従って、本発明の現像剤によれば、機械的作用によっても無機微粒子の埋没が生じにくく、流動性および帯電特性の経時的变化が小さくて、優れた現像性および優れた転写性を長期にわたって安定的に発揮することができる。しかも、地カブリの発生、遊離外添剤に起因するワイヤー汚染やキャリア汚染の発生を有効に防止することができる。

## 【図面の簡単な説明】

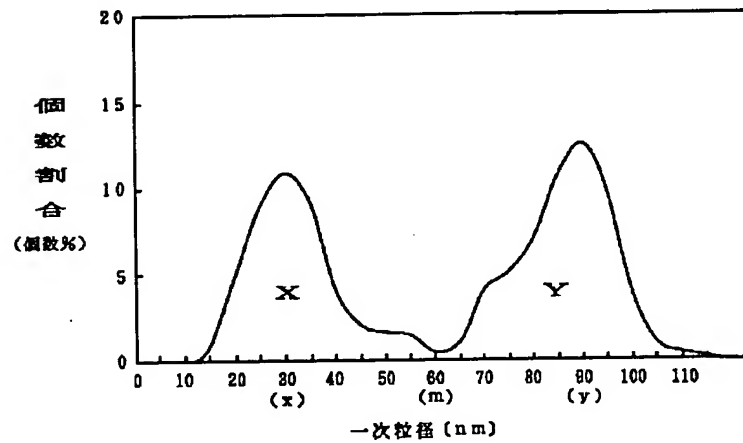
【図1】無機微粒子の個数一次粒径分布の一例を示す曲線図である。

【図2】疎水性シリカ微粒子の個数一次粒径分布の一例を示す曲線図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 木谷 龍二  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内